PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 10 October 2000 (10.10.00)	
International application No. PCT/JP00/01043	**Applicant's or agent's file reference** P634PCT
International filing date (day/month/year) 24 February 2000 (24.02.00)	**Priority date** (day/month/year) 26 February 1999 (26.02.99)
Applicant NAMBU, Nobuyoshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

[X] in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

31 August 2000 (31.08.00)

[] in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election [X] was

[] was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO **34, chemin des Colombettes** **1211 Geneva 20, Switzerland**	Authorized officer Henrik Nyberg
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

JP0001043

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422)

To:

KOTANI, Etsuji
Nichimen Building 2nd floor,
2-2, Nakanoshima 2-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0005
JAPON

Date of mailing (day/month/year)
04 December 2000 (04.12.00)

Applicant's or agent's file reference
P634PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP00/01043

International filing date (day/month/year)
24 February 2000 (24.02.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

[] the applicant [] the inventor [X] the agent [] the common representative

Name and Address
KOTANI, Etsuji
Sumisei Naniwasuji Honmachi Building
3-2, Utsubohonmachi 2-chome
Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0004
Japan

State of Nationality:
State of Residence:
Telephone No.: 06-6448-0224
Facsimile No.: 06-6448-0099
Teleprinter No.:

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

[] the person [] the name [X] the address [] the nationality [] the residence

Name and Address
KOTANI, Etsuji
Nichimen Building 2nd floor,
2-2, Nakanoshima 2-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0005
Japan

State of Nationality:
State of Residence:
Telephone No.: 06-6233-1456
Facsimile No.: 06-6233-1471
Teleprinter No.:

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

[X] the receiving Office
[] the International Searching Authority
[X] the International Preliminary Examining Authority
[] the designated Offices concerned
[X] the elected Offices concerned
[] other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer
Sean Taylor

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and Administrative Instructions, Section 422)

To:

KOTANI, Etsuji
Nichimen Building 2nd floor
2-2, Nakanoshima 2-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0005
JAPON

Date of mailing (day/month/year)
22 January 2001 (22.01.01)

Applicant's or agent's file reference
P634PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP00/01043

International filing date (day/month/year)
24 February 2000 (24.02.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

[] the applicant [] the inventor [X] the agent [] the common representative

Name and Address

1) KOTANI, Etsuji
2) UEKI, Kyuichi
Sumisei Naniwasuji Honmachi Building
3-2, Utsubohonmachi 2-chome
Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0004
Japan

State of Nationality:
State of Residence:
Telephone No.: 06-6448-0224
Facsimile No.: 06-6448-0099
Teleprinter No.:

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

[] the person [] the name [X] the address [] the nationality [] the residence

Name and Address

Nichimen Building 2nd floor
2-2, Nakanoshima 2-chome
Kita-ku, Osaka-shi
Osaka 530-0005
Japan

State of Nationality:
State of Residence:
Telephone No.: 06-6233-1456
Facsimile No.: 06-6233-1471
Teleprinter No.:

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

[X] the receiving Office
[] the International Searching Authority
[X] the International Preliminary Examining Authority
[] the designated Offices concerned
[X] the elected Offices concerned
[] other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer
Masashi HONDA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/306 (March 1994)

003737968

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

PCT



NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KOTANI, Etsuji
Sumisei Naniwasuji Honmachi Building
3-2, Utsubohonmachi 2-chome
Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0004
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 28 April 2000 (28.04.00)	
Applicant's or agent's file reference P634PCT	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/JP00/01043	International filing date (day/month/year) 24 February 2000 (24.02.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 February 1999 (26.02.99)
Applicant CHELEST CORPORATION et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.

3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

4. The letters **"NR"** appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
26 Febr 1999 (26.02.99)	11/50897	JP	14 Apri 2000 (14.04.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:
KOTANI, Etsuji
Sumisei Naniwasuji Honmachi Building
3-2, Utsubohonmachi 2-chome
Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0004
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 08 September 2000 (08.09.00)	
Applicant's or agent's file reference P634PCT	**IMPORTANT NOTICE**

International application No.	**International filing date** (day/month/year)	**Priority date** (day/month/year)
PCT/JP00/01043	24 February 2000 (24.02.00)	26 February 1999 (26.02.99)

Applicant
CHELEST CORPORATION et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
 US

 In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
 CN,EP

 The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
 08 September 2000 (08.09.00) under No. WO 00/52252

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer
J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

特　許　協　力　条　約

PCT

国際予備審査報告

（法第１２条、法施行規則第56条）
〔ＰＣＴ３６条及びＰＣＴ規則70〕

出願人又は代理人の書類記号　Ｐ６３４ＰＣＴ	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式ＰＣＴ／ＩＰＥＡ／４１６）を参照すること。	
国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３	国際出願日（日.月.年）　２４．０２．００	優先日（日.月.年）　２６．０２．９９
国際特許分類（ＩＰＣ） Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷ Ｄ０６Ｍ１４／０４，Ｂ０１Ｊ２０／２６，Ｂ０１Ｊ４５／００ // Ｃ０２Ｆ１／２８		
出願人（氏名又は名称） キレスト株式会社		

1．　国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（ＰＣＴ３６条）の規定に従い送付する。

2．　この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で　3　ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
（ＰＣＴ規則70.16及びＰＣＴ実施細則第６０７号参照）
この附属書類は、全部で　3　ページである。

3．　この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ ＰＣＴ３５条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☐ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日　３１．０８．００	国際予備審査報告を作成した日　１４．０５．０１
名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＰＥＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９８２９ 澤村　茂実 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７３

様式ＰＣＴ／ＩＰＥＡ／４０９（表紙）（１９９８年７月）

国際予備審査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３

Ⅰ．　国際予備審査報告の基礎

1．　この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第６条（ＰＣＴ１４条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。ＰＣＴ規則70.16, 70.17）

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書　第 1，2，4，5，7－27 ページ、　出願時に提出されたもの
明細書　第 　　ページ、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書　第 3，6 ページ、　１９．０１．０１ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲　第 2－18 項、　出願時に提出されたもの
請求の範囲　第 　　項、　ＰＣＴ１９条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲　第 　　項、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲　第 1 項、　１９．０１．０１ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面　第 1 － 4 ~~ページ~~／図、　出願時に提出されたもの
図面　第 　　ページ／図、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面　第 　　ページ／図、　　付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分　第 　　ページ、　出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分　第 　　ページ、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分　第 　　ページ、　　付の書簡と共に提出されたもの

2．　上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である 　　語である。

☐ 国際調査のために提出されたＰＣＴ規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ ＰＣＴ規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたＰＣＴ規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3．　この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4．　補正により、下記の書類が削除された。
☐ 明細書　第 　　ページ
☐ 請求の範囲　第 　　項
☐ 図面　図面の第 　　ページ／図

5．☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（ＰＣＴ規則70.2(c)　この補正を含む差し替え用紙は上記１．における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）

国際予備審査報告

国際出願番号　PCT／JP00／01043

V.　新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第１２条（ＰＣＴ３５条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1.　見解

新規性（N）　請求の範囲　1 － 18　有
請求の範囲　　無

進歩性（ＩＳ）　請求の範囲　1 － 18　有
請求の範囲　　無

産業上の利用可能性（ＩＡ）　請求の範囲　1 － 18　有
請求の範囲　　無

2.　文献及び説明（ＰＣＴ規則70.7）

請求の範囲１－１８
文献１：ＪＰ，２７７２０１０，Ｂ２（日本原子力研究所）
文献２：WO，９８１６６８０，Ａ１（ＣＨＥＬＥＳＴ　ＣＯＲＰ　他１名）
は当該技術分野の一般的技術水準を示す文献である。

文献１の請求項１，２及び第３欄２５－２９行
にはオレフィン系重合体からなる繊維・不織布等の高分子成形体に電離放射線を作用させ、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有する重合性単量体をグラフト重合した後、グラフト重合された側鎖のエポキシ基にイミノジ酢酸基を反応固定化することにより得られるキレート樹脂吸着剤が記載されている。

文献２の請求の範囲６及び第５頁１４－２７行、第９頁１０－２３行
には、繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基にポリカルボン酸の無水物を反応させて得られる金属キレート形成能を有する繊維が記載されている。　また、繊維としては植物性繊維や動物性繊維、合成繊維、再生繊維等が使用できること、反応性官能基としてはグリシジル基を有するものなどがあげられれている。さらに、液体等からの金属の捕捉・回収に使えること、金属を捕捉させた繊維を利用することなども記載されている。

しかしながら、文献１には、天然繊維や再生繊維を対象とすることについては記載も示唆もされておらず、また、文献２には、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、グリシジル基を有する架橋性化合物のグラフト反応体を介して、金属キレート形成性化合物を結合させることについては記載がない。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/01043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] D06M14/04, B01J20/26, B01J45/00 // C02F1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] D06M14/02-06, B01J20/26, B01J45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2772010, B2 (Japan Atomic Energy Research Institute), 17 April, 1998 (17.04.98), Full text (Family: none)	1-18
Y	WO, 9816680, A1 (CHELEST CORP et al.), 14 July, 1998 (14.07.98), Full text & EP, 962582, A1	1-18
A	JP, 55-112386, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 August, 1980 (29.08.80), Full text (Family: none)	1-18
A	US, 5641482, A (Etsuko SUGO), 13 October, 1992 (13.10.92), Full text & GB, 2254332, B & JP, 4-287625, A	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)	30.05.00
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

09/914356

特　許　協　力　条　約

REC'D 28 MAY 2001
WIPO PCT

PCT

国際予備審査報告

（法第１２条、法施行規則第56条）
〔ＰＣＴ３６条及びＰＣＴ規則70〕

出願人又は代理人の書類記号　Ｐ６３４ＰＣＴ	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式ＰＣＴ／ＩＰＥＡ／４１６）を参照すること。	
国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３	国際出願日 (日.月.年)　２４．０２．００	優先日 (日.月.年)　２６．０２．９９
国際特許分類（ＩＰＣ） Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｄ０６Ｍ１４／０４，Ｂ０１Ｊ２０／２６，Ｂ０１Ｊ４５／００　//　Ｃ０２Ｆ１／２８		
出願人（氏名又は名称） キレスト株式会社		

１．　国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（ＰＣＴ３６条）の規定に従い送付する。

２．　この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で　3　ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
（ＰＣＴ規則70.16及びＰＣＴ実施細則第６０７号参照）
この附属書類は、全部で　3　ページである。

３．　この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ ＰＣＴ３５条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日　３１．０８．００	国際予備審査報告を作成した日　１４．０５．０１
名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＰＥＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９８２９ 澤村　茂実 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７３

様式ＰＣＴ／ＩＰＥＡ／４０９（表紙）（１９９８年７月）

国際予備審査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３

Ⅰ．　国際予備審査報告の基礎

1．　この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。（法第６条（ＰＣＴ１４条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
ＰＣＴ規則70.16, 70.17）

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書　第 １，２，４，５，７－２７ ページ、　出願時に提出されたもの
明細書　第 　　ページ、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書　第 　３，６　 ページ、　１９．０１．０１ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲　第 　２－１８　 項、　出願時に提出されたもの
請求の範囲　第 　　項、　ＰＣＴ１９条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲　第 　　項、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲　第 　１　 項、　１９．０１．０１ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面　第 　１　－　４　 ~~ページ~~／図、　出願時に提出されたもの
図面　第 　　ページ／図、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面　第 　　ページ／図、　　付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分　第 　　ページ、　出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分　第 　　ページ、　国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分　第 　　ページ、　　付の書簡と共に提出されたもの

2．　上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である 　　語である。

☐ 国際調査のために提出されたＰＣＴ規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ ＰＣＴ規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたＰＣＴ規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3．　この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4．　補正により、下記の書類が削除された。
☐ 明細書　第 　　ページ
☐ 請求の範囲　第 　　項
☐ 図面　図面の第 　　ページ／図

5．☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（ＰＣＴ規則70.2(c)　この補正を含む差し替え用紙は上記１．における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。）

国際予備審査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３

Ⅴ．　新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第１２条（ＰＣＴ３５条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

１．　見解

新規性（Ｎ）　請求の範囲　１　－　１８　有
請求の範囲　　無

進歩性（ＩＳ）　請求の範囲　１　－　１８　有
請求の範囲　　無

産業上の利用可能性（ＩＡ）　請求の範囲　１　－　１８　有
請求の範囲　　無

２．　文献及び説明（ＰＣＴ規則70.7）

請求の範囲１－１８
文献１：ＪＰ，２７７２０１０，Ｂ２（日本原子力研究所）
文献２：ＷＯ，９８１６６８０，Ａ１（ＣＨＥＬＥＳＴ　ＣＯＲＰ　他１名）
は当該技術分野の一般的技術水準を示す文献である。

文献１の請求項１，２及び第３欄２５－２９行
にはオレフィン系重合体からなる繊維・不織布等の高分子成形体に電離放射線を作用させ、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含有する重合性単量体をグラフト重合した後、グラフト重合された側鎖のエポキシ基にイミノジ酢酸基を反応固定化することにより得られるキレート樹脂吸着剤が記載されている。

文献２の請求の範囲６及び第５頁１４－２７行、第９頁１０－２３行
には、繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基にポリカルボン酸の無水物を反応させて得られる金属キレート形成能を有する繊維が記載されている。　また、繊維としては植物性繊維や動物性繊維、合成繊維、再生繊維等が使用できること、反応性官能基としてはグリシジル基を有するものなどがあげられれている。さらに、液体等からの金属の捕捉・回収に使えること、金属を捕捉させた繊維を利用することなども記載されている。

しかしながら、文献１には、天然繊維や再生繊維を対象とすることについては記載も示唆もされておらず、また、文献２には、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、グリシジル基を有する架橋性化合物のグラフト反応体を介して、金属キレート形成性化合物を結合させることについては記載がない。

も多い。

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その第１の目的は、有害重金属イオン等に対して優れた捕捉性能を有している他、廃棄処理、焼却処理などが容易であり、しかも簡単かつ安全な方法で安価に製造することのできる金属キレート形成性繊維を提供することにあり、第２の目的は、その様な金属キレート形成性繊維を、簡単且つ安全に効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

また本発明の第３の目的は、上記金属キレート形成性繊維を使用することによって、水性液や油性液、更には排ガス等の気体中に微量含まれる金属イオンを簡単な方法で効率よく捕捉することのできる方法を提供することにある。更に本発明の第４の目的は、上記キレート形成性繊維の表面に様々の金属をキレート結合させ、該金属の触媒活性や抗菌活性等を有効に活用可能にした金属キレート繊維を提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決することのできた本発明の金属キレート形成性繊維とは、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物のグラフト反応体を介して、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも１種の金属キレート形成性化合物が結合しているところに要旨がある。

上記架橋反応性化合物として特に好ましいのは、メタクリ

第２図は、実施例１で比較対照として用いた市販キレート樹脂を用いたときの、処理液ｐＨと各種金属イオンの吸着量の関係を示したグラフ、第３図は、実施例１で得たキレート繊維Ａと市販のビーズ状キレート樹脂を使用を用いて銅イオン含有液を処理した時の、処理時間と処理液中の銅イオン濃度の関係を対比して示したグラフ、第４図は、実施例１で得たキレート繊維Ａと市販のビーズ状キレート樹脂を使用し、銅イオン含有水を処理した時の、通液量と処理液中の銅イオン濃度の関係を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の金属キレート形成性繊維は、基材が天然繊維又は再生繊維、具体的にはセルロース系繊維などの植物性繊維あるいは絹、羊毛などの動物性繊維で、これらは繊維分子中に水酸基やアミノ基などの極性基を有しているため親水性であり、水性液などに対して優れた濡れ性を示す。

しかも該繊維分子は、レドックス触媒の存在下で、二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物と反応させることによって、該架橋反応性化合物を繊維分子に容易にグラフト反応させることができる。そして、該グラフト反応体の導入後、グリシジル基との反応性を有するキレート形成性化合物、好ましくはイミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸などを反応させれば、繊維分子に金属キレート形成能を容易に付与することができる。

その結果、天然繊維や再生繊維の分子表面に無数の金属キ

請求の範囲

(補正後)

1．天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物のグラフト反応体を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、アミノカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合していることを特徴とする金属キレート形成性繊維。

2．前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の金属キレート形成性繊維。

3．前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項または第2項に記載の金属キレート形成性繊維。

4．前記キレート形成性化合物がイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である請求の範囲第3項に記載の金属キレート形成性繊維。

5．前記天然繊維又は再生繊維が植物性繊維である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

特 許 協 力 条09/914356

PCT

EP ・ US 国際調査報告

（法８条、法施行規則第40、41条）
〔ＰＣＴ１８条、ＰＣＴ規則43、44〕

出願人又は代理人の書類記号　Ｐ６３４ＰＣＴ	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式（ＰＣＴ／ＩＳＡ／２２０）及び下記５を参照すること。	
国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３	国際出願日 (日.月.年)　２４．０２．００	優先日 (日.月.年)　２６．０２．９９
出願人（氏名又は名称） キレスト株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条（ＰＣＴ１８条）の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

１．国際調査報告の基礎

ａ．言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

ｂ．この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

２．☐ 請求の範囲の一部の調査ができない（第Ⅰ欄参照）。

３．☐ 発明の単一性が欠如している（第Ⅱ欄参照）。

４．発明の名称は
☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

５．要約は
☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第Ⅲ欄に示されているように、法施行規則第47条（ＰＣＴ規則38.2(b)）の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から１カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

６．要約書とともに公表される図は、
第 4 図とする。☒ 出願人が示したとおりである。　☐ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP00／01043

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ D06M14／04, B01J20／26, B01J45／00 // C02F1／28

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ D06M14／02－06, B01J20／26, B01J45／00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI／L

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, 2772010, B2（日本原子力研究所） 17. 4月. 1998（17. 04. 98） 全文（ファミリーなし）	1－18
Y	WO, 9816680, A1（CHELEST CORP 他1名） 14. 7月. 1998（14. 07. 98） 全文 & EP, 962582, A1	1－18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
16. 05. 00	30.05.00

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	中島　庸子	4S　9829
	電話番号　03－3581－1101　内線　3473	

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０１０４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ，５５－１１２３８６，Ａ（大日本印刷株式会社） ２９．８月．１９８０（２９．０８．８０） 全文　（ファミリーなし）	１－１８
Ａ	ＵＳ，５６４１４８２，Ａ（須郷悦子） １３．１０月．１９９２（１３．１０．９２） 全文 ＆　ＧＢ，２２５４３３２，Ｂ　＆　ＪＰ，４－２８７６２５，Ａ	１－１８

4T

Translation

09/914356

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
P634PCT		
International application No.	International filing date (*day/month/year*)	Priority date (*day/month/year*)
PCT/JP00/01043	24 February 2000 (24.02.00)	26 February 1999 (26.02.99)

International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC

D06M 14/04, B01J 20/26, 45/00 // C02F 1/28

Applicant

CHELEST CORPORATION

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY 31 2002
TC 1700

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
31 August 2000 (31.08.00)	14 May 2001 (14.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP00/01043

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

☐ the international application as originally filed

☒ the description:

pages 1,2,4,5,7-27, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages 3,6, filed with the letter of 19 January 2001 (19.01.2001)

☒ the claims:

pages 2-18, as originally filed

pages _____, as amended (together with any statement under Article 19

pages _____, filed with the demand

pages 1, filed with the letter of 19 January 2001 (19.01.2001)

☒ the drawings:

pages 1-4, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

☐ the sequence listing part of the description:

pages _____, as originally filed

pages _____, filed with the demand

pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).

☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).

☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* *Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).*

** *Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.*

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 1-18

Document 1 (JP, 2772010, B2 (Japan Atomic Energy Research Institute)) and Document 2 (WO, 9816680, A1 (Chelest Corp and 1 other)) are documents representing the general state of the art in the technical field in question.

Document 1, Claims 1 and 2 and column 3, lines 25-29, discloses a chelate resin absorbent obtained by using ionizing radiation to graft a polymerizable monomer such as glycidyl methacrylate having an epoxy group to a moulded object formed from macromolecules comprising an olefin polymer in a form such as fibres or a nonwoven fabric, and then fixing the epoxy groups in the graft polymerized side-chains by reacting them with imino-diacetic acid.

Document 2, Claim 6, page 5, lines 14-27 and page 9, lines 10-23, discloses fibres capable of forming metal chelates, obtained by introducing reactive functional groups into the molecules constituting the fibres, and then reacting said functional groups with a polycarboxylic acid anhydride. It is also indicated that plant fibres, animal fibres, synthetic fibres or regenerated fibres can

be used, and a glycidyl group is included among examples of reactive functional groups. Use for trapping and recovering metals from liquids, etc., and applications for the fibres which have trapped metals are also mentioned.

However, Document 1 does not disclose or suggest application of natural fibres or regenerated fibres, and Document 2 does not disclose binding a compound which can form a metal chelate via the product of grafting of a crosslinkable compound having a glycidyl group to the molecules of natural fibres or regenerated fibres.

世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 D06M 14/04, B01J 20/26, 45/00 // C02F 1/28	A1	(11) 国際公開番号 WO00/52252 (43) 国際公開日 2000年9月8日(08.09.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01043

(22) 国際出願日 2000年2月24日(24.02.00)

(30) 優先権データ
特願平11/50897 1999年2月26日(26.02.99) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
キレスト株式会社(CHELEST CORPORATION)[JP/JP]
中部キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.)[JP/JP]
〒545-0051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
南部信義(NAMBU, Nobuyoshi)[JP/JP]
伊藤 治(ITO, Osamu)[JP/JP]
土井貴雄(DOI, Takao)[JP/JP]
〒510-0886 三重県四日市市日永東3丁目3-3
中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie, (JP)
堀内志保(HORIUCHI, Shiho)[JP/JP]
〒538-0031 大阪府大阪市鶴見区茨田大宮4丁目28-19-1208
Osaka, (JP)

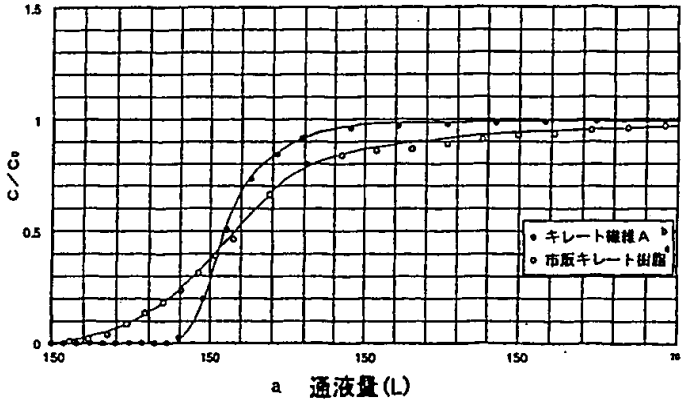
(74) 代理人
小谷悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.)
〒550-0004 大阪府大阪市西区靭本町2丁目3番2号
住生なにわ筋本町ビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: FIBER CAPABLE OF FORMING METAL CHELATE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, METHOD OF TRAPPING METAL ION WITH THE FIBER, AND METAL CHELATE FIBER

(54)発明の名称 金属キレート形成性繊維及びその製法、並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法及び金属キレート繊維



a...LIQUID PASSING AMOUNT (L)
b...CHELATE FIBER A
c...COMMERCIAL CHELATE RESIN

(57) Abstract

A fiber capable of forming a metal chelate which comprises a natural or regenerated fiber and, bonded to the molecules thereof through a crosslinking compound having a reactive double bond and a glycidyl group in the molecule, at least one metal-chelate-forming compound reactive with glycidyl which is selected from the group consisting of aminodicarboxylic acids, thiocarboxylic acids, and phosphoric acid; a process for producing the fiber; a method of trapping metal ions with the fiber; and a metal chelate fiber which effectively takes advantage of properties of the metal and can be easily discarded or incinerated.

(57)要約

天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合した金属キレート形成性繊維とその製法を開示すると共に、該繊維を用いた金属イオンの捕捉法を開示すると共に、それら金属の特性を有効に活用可能にし、更には容易に廃棄、焼却処分することを可能にした金属キレート繊維を開示する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AG アンティグア・バーブーダ
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
DM ドミニカ
DZ アルジェリア
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GR ギリシャ
GW ギニア・ビサオ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
MZ モザンビーク
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
TZ タンザニア
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴースラヴィア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

金属キレート形成性繊維及びその製法、並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法及び金属キレート繊維

技術分野

本発明は、新規な金属キレート形成性繊維およびその製法、並びにこの繊維を用いた金属イオン捕捉法および金属キレート繊維に関し、このキレート形成性繊維は、例えば水中に微量存在する金属イオン、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の有害重金属イオンを、低ｐＨ域においても選択的に効率よく吸着する性能を備えており、工場廃水や飲料水、油の浄化などに幅広く有効に利用でき、また該繊維が金属とキレート結合した金属キレート繊維は、キレート結合した該金属の活性を利用して、各種の触媒、抗菌・殺菌剤、電磁波シールド材、光遮蔽材、着色衣料・装飾品、肥料、金属防錆剤等として有効に活用でき、更には容易に廃棄、焼却処分することが可能である。

背景技術

産業廃水等には様々の有害重金属イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれらの有害重金属イオンは、排水処理によって可及的に除去する必要がある。またそれらの有害重金属イオンには、有益金属等として有効に活用できるものも多く、これを分離・回収し二次資源として有

効に活用可能にすれば一石二鳥である。

ところで、用廃水中等に含まれる有害重金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着する効果は必ずしも満足し得るものとは言えない。

また、金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的に捕捉する性質を持ったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた選択捕捉能を有しているので、水処理分野で重金属の除去や捕捉などに利用されている。

しかしながらキレート樹脂の多くは、ジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であるため疎水性が高く、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散・侵入速度が遅いため、処理効率にも問題がある。更に、再生せず使い捨てにする場合にも焼却処分が困難であり、使用済み樹脂を如何に減容化するかも大きな問題となってくる。

こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を改善するものとして、繊維状のキレート樹脂が提案されている（例えば特許第２７７２０１０号）。この繊維状キレート樹脂は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート形成性官能基が表面に存在するため高い吸・脱着性を示す。

ところがこの繊維状キレート樹脂は、基材がオレフィンあるいはハロゲン化オレフィンの重合体であるため、焼却処理時にダイオキシンなどの有害ガスが発生するという問題を引き起こす。また、該繊維状キレート樹脂はその製法、即ち金属キレート活性を付与するための改質処理が煩雑であり、電離性放射線などを用いた特殊な方法を採用しなければならないため、設備面、安全性、製造コスト等の点で改善すべき点

も多い。

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その第１の目的は、有害重金属イオン等に対して優れた捕捉性能を有している他、廃棄処理、焼却処理などが容易であり、しかも簡単かつ安全な方法で安価に製造することのできる金属キレート形成性繊維を提供することにあり、第２の目的は、その様な金属キレート形成性繊維を、簡単且つ安全に効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

また本発明の第３の目的は、上記金属キレート形成性繊維を使用することによって、水性液や油性液、更には排ガス等の気体中に微量含まれる金属イオンを簡単な方法で効率よく捕捉することのできる方法を提供することにある。更に本発明の第４の目的は、上記キレート形成性繊維の表面に様々の金属をキレート結合させ、該金属の触媒活性や抗菌活性等を有効に活用可能にした金属キレート繊維を提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決することのできた本発明の金属キレート形成性繊維とは、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも１種の金属キレート形成性化合物が結合しているところに要旨がある。

上記架橋反応性化合物として特に好ましいのは、メタクリ

ル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルであり、これらは単独で使用してもよく、あるいは必要により2種以上を併用することができる。

また前記キレート形成性化合物の好ましい具体例としては、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸等が例示され、これらも単独で使用し得る他、2種以上を適宜併用することが可能である。これら金属キレート形成性化合物の中でも特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である。

また上記天然繊維又は再生繊維としては、ビスコース等の再生繊維を含めたセルロース系繊維などの植物性繊維、あるいは羊毛や絹等の動物性繊維が挙げられ、これらの繊維は短繊維状の粉末状、或いはシート状やマット状、不織布状等のフィルター素材として使用できる。

また本発明の製法は、上記金属キレート形成性繊維を工業的に効率よく製造することのできる方法として位置付けられるもので、その構成は、天然繊維又は再生繊維の繊維分子に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を、レドックス触媒を用いてグラフト重合反応させた後、これに、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種のキレート形成性化合物を付加反応させるところに特徴を有している。

ここで使用される好ましい架橋反応性化合物としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が例示され、これらは単独で使用し得る他、

必要により２種以上を併用することが可能である。またキレート形成性化合物の好ましい具体例としては、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸等が挙げられ、これらも単独で使用し、或いは2種以上を併用できる。

この製法を実施する際に用いられる好ましいレドックス触媒は、2価鉄塩と過酸化水素及び二酸化チオ尿素を組み合わせたものであり、特に、天然繊維や再生繊維を２価鉄塩で予め処理しておき、該予備処理繊維に、過酸化水素及び二酸化チオ尿素を作用させてグラフト重合反応を行なう方法を採用すれば、天然繊維や再生繊維に架橋反応性化合物をより効率よく反応させることができ、その後の金属キレート形成性化合物の導入量も高められてより高いキレート活性を付与できるので好ましい。

更に本発明に係る金属イオン捕捉法は、上記金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む水性液や油性液、或いは排ガス等の気体と接触させ、これらの中に含まれる金属イオンをキレート捕捉するところに特徴を有している。

また、上記金属キレート形成性繊維が金属とキレート結合した金属キレート繊維は、当該金属の種類に応じて触媒活性や抗菌活性あるいは電磁波シールド効果などを示すものとなるので、該金属キレート繊維も本発明の範囲に含まれる。

図面の簡単な説明

第１図は、実施例１で得たキレート繊維Ａを用いたときの、処理液ｐＨと各種金属イオンの吸着量の関係を示したグラフ、

第２図は、実施例１で比較対照として用いた市販キレート樹脂を用いたときの、処理液ｐＨと各種金属イオンの吸着量の関係を示したグラフ、第３図は、実施例１で得たキレート繊維Ａと市販のビーズ状キレート樹脂を使用を用いて銅イオン含有液を処理した時の、処理時間と処理液中の銅イオン濃度の関係を対比して示したグラフ、第４図は、実施例１で得たキレート繊維Ａと市販のビーズ状キレート樹脂を使用し、銅イオン含有水を処理した時の、通液量と処理液中の銅イオン濃度の関係を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の金属キレート形成性繊維は、基材が天然繊維又は再生繊維、具体的にはセルロース系繊維などの植物性繊維あるいは絹、羊毛などの動物性繊維で、これらは繊維分子中に水酸基やアミノ基などの極性基を有しているため親水性であり、水性液などに対して優れた濡れ性を示す。

しかも該繊維分子は、レドックス触媒の存在下で、二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物と反応させることによって、該架橋反応性化合物を繊維分子中に容易に導入することができる。そして、該架橋反応性化合物の導入後、グリシジル基との反応性を有するキレート形成性化合物、好ましくはイミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸などを反応させれば、繊維分子に金属キレート形成能を容易に付与することができる。

その結果、天然繊維や再生繊維の分子表面に無数の金属キ

レート形成性官能基が導入されたものとなり、該キレート形成性官能基の中に存在する窒素原子、硫黄原子、カルボキシル基などが、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れた選択吸着性を発揮する。しかもそれらキレート形成性官能基は、繊維分子にグラフトした状態で表面に露出しているので、この金属キレート形成性繊維は、該繊維分子中に存在するキレート形成性官能基によって優れた金属イオン選択吸着活性を発揮する。更には、基材が天然繊維又は再生繊維であるため、廃棄処分をする場合にも生分解が期待でき、また焼却しても有害ガスが発生し難い。

本発明にかかる金属キレート形成性繊維の基材となる天然繊維や再生繊維の種類は特に限定されず、綿、麻、木材などを始めとする種々の植物性繊維；キュプラ、レーヨン、ポリノジック、アセテート等の再生繊維；絹、羊毛などを始めとする動物性繊維が全て包含される。

上記基材繊維の形状にも格別の制限はなく、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、また２種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することができる。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

また、被処理流体との接触効率を上げるため、上記基材繊維を短繊維状の粉末あるいはフィルター状の素材として使用することも有効である。

ここで用いられる短繊維粉末の好ましい形状は、長さが０．０１～５ｍｍ、好ましくは０．０３～３ｍｍで、単繊維径が

1～50μm程度、好ましくは5～30μmのものであり、アスペクト比としては1～600程度、好ましくは1～100程度のものである。

この様な短繊維状の粉末素材を使用すれば、金属イオンを含む水性あるいは油性液に該短繊維粉末状の金属キレート形成性繊維を添加して攪拌し、通常の濾過処理を行うという非常に簡単な方法で、且つ短時間で被処理流体中に含まれる金属イオンを効率よく捕捉して清浄化することができる。また場合によっては、該短繊維粉末状の金属キレート形成性繊維をカラム等に充填し、該カラム等に被処理流体を通過させることによっても、同様の金属イオン捕捉効果を得ることができる。また短繊維状の粉末素材に、前述した様な方法でキレート形成性官能基を導入してから抄紙等の加工を行なえば、金属キレート捕捉能を有する濾過材を容易に得ることができる。

更に、この様にして得られる短繊維粉末状のキレート捕捉材に銅や銀の如き殺菌作用を有する金属を捕捉させた金属キレート繊維は、樹脂等に練り込むことによって抗菌性を付与することができ、また、酸化還元作用を有する金属イオンを捕捉させた金属キレート繊維は、触媒としても有用なものとなり、更には銅やニッケルなどを捕捉させたキレート繊維は、電磁波シールド材として有用なものである。

またフィルター状の素材も格別特殊なものではなく、その用途に応じて、

1)任意の繊維間隙を有する織・編物もしくは不織布などからなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適当な支持体に組み付けた構造、

2)通液性支持筒の外周側に紐状の繊維を綾巻状に複数層巻回した構造、

3)同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをプリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、

4)同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプ

など、公知の全てのフィルター素材が同様に使用できる。

これらフィルター状の素材を使用する場合も、

a)フィルター状の繊維素材に前述の様な架橋反応性化合物をグラフトさせた後、繊維分子にグラフト結合した該架橋反応性化合物のグリシジル基に金属キレート形成性化合物を付加反応させて金属キレート形成性官能基を導入し、これを上記の様なフィルター状に加工する方法、

b)上記繊維素材をフィルター状に加工してフィルター装置内へ組み込んでおき、装置内にフィルター状で組込まれた繊維素材に、架橋反応性化合物を含む処理液を接触させてグラフト重合反応させ、更に金属キレート形成性化合物と接触させて、繊維素材に事後的に金属キレート形成性官能基を導入する方法

などを採用することができる。

この様に、フィルター状の繊維素材に金属キレート形成性官能基を導入すれば、キレート捕捉能と不溶性夾雑物捕捉能を併せ持ったフィルターを得ることができ、被処理液や被処理ガス中に含まれる不溶性夾雑物の大きさに応じた網目サイズとなる様に繊維密度を調整した繊維素材を使用すれば、被処理液や被処理ガスが該フィルターを通過する際に、該被処理液や被処理ガス中に含まれる金属イオンがキレート形成性

官能基によって捕捉されると共に、不溶性夾雑物は該フィルターの網目によって通過を阻止され、金属イオンと不溶性夾雑物の除去を同時に行なうことが可能となる。

このとき、使用する繊維素材の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルターとする場合は巻回密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整することができるのでれば、被処理流体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルターを得ることができる。

本発明の金属キレート形成性繊維を製造するに当たり、繊維基材に金属キレート形成性官能基を固定化させるための架橋反応性化合物としては、分子中に反応性二重結合とグリシジル基を有する化合物が使用される。そして、該架橋反応性化合物を、後述する様なレドックス触媒の存在下で繊維基材と接触させと、反応性二重結合が繊維分子と反応し、反応性官能基としてグリシジル基を有する基が繊維分子中にペンダント状にグラフト付加する。

次いでこのグラフト付加物に、グリシジル基との反応性官能基を有する金属キレート形成性化合物を反応させると、該反応性官能基が、グラフト付加した前記架橋反応性化合物のグリシジル基と反応し、繊維分子中に金属キレート形成性官能基が導入される。

従って、ここで使用される架橋反応性化合物としては、繊維分子へのグラフト付加反応性を有すると共に、金属キレート形成性化合物との反応を実現するため、分子中に反応性二重結合とグリシジル基の双方を有する化合物であれば全て有

効に使用できるが、天然繊維や再生繊維基材により効率よくグラフト付加すると共に、その後の金属キレート形成性化合物の導入反応も効率よく遂行し得るものとして特に好ましいのは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルであり、中でも、繊維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのはメタクリル酸グリシジルである。

また金属キレート形成性化合物としては、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸が選択される。これらの化合物は、グリシジル基に対して高い反応性を有しており、繊維分子中に導入された架橋反応性化合物のグリシジル基に対してほぼ等モル量反応する。しかも、それらは金属イオンに対して高いキレート形成能を有しているので、これらの化合物を使用することによって、繊維分子中に金属キレート形成性官能基を高い反応率で効率よく導入することができる。

上記金属キレート形成性化合物の中でも、反応効率やキレート捕捉能、原料の入手容易性、コスト等を総合的に考慮して好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸であり、中でも特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である。

次に、本発明に係る金属キレート形成性繊維の製法は、前述した如く天然繊維または再生繊維の分子内に、架橋反応性化合物を介して金属キレート形成性化合物を効率よく簡単に導入することのできる方法として位置付けられるもので、前記架橋反応性化合物をレドックス触媒を用いて繊維分子にグ

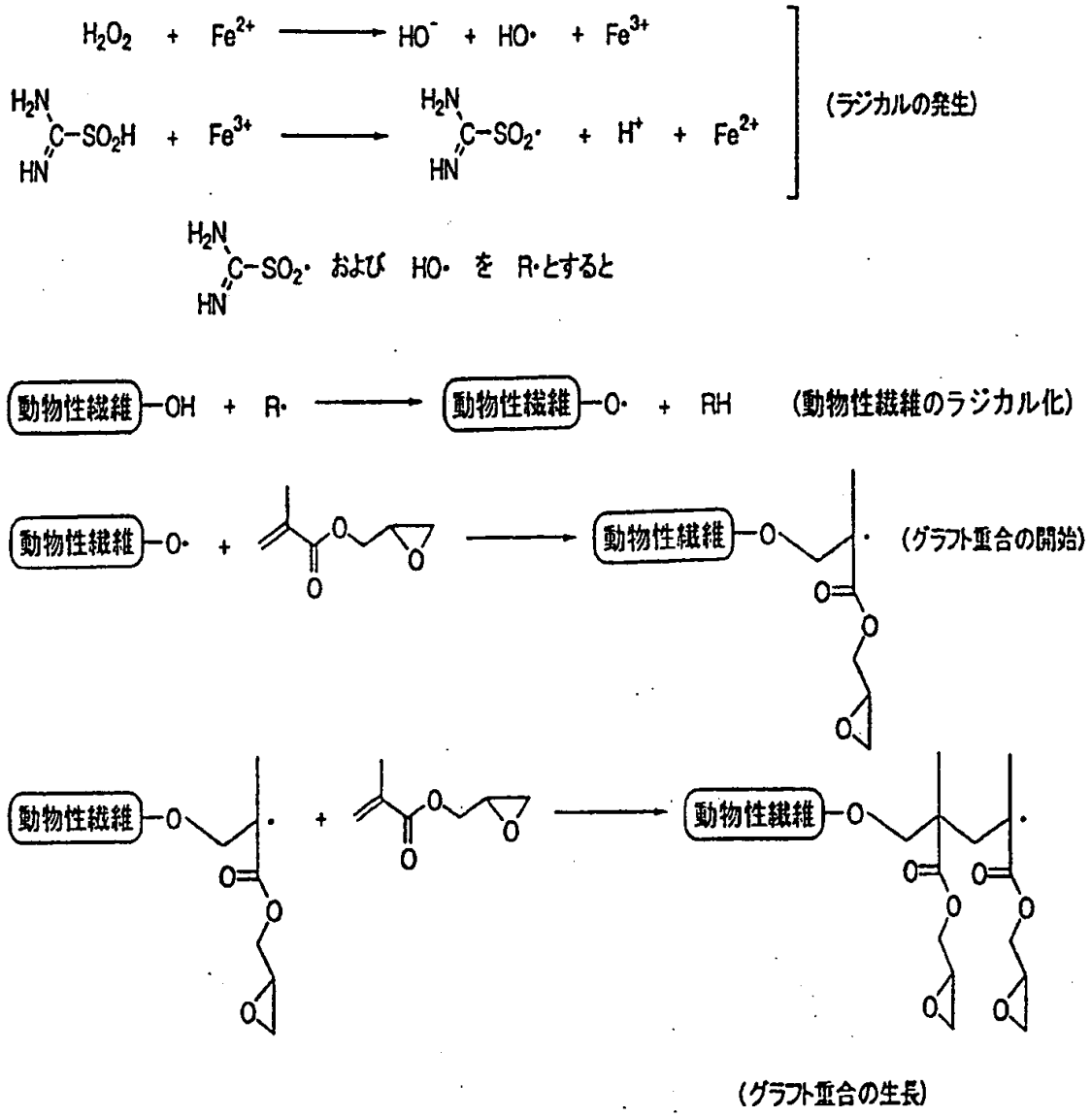
ラフト反応させた後、前記キレート形成性化合物を付加反応させる方法が採用される。

レドックス触媒としては、酸化剤として過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド等が、また還元剤として2価鉄塩、二酸化チオ尿素、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等が挙げられ、前記架橋反応性化合物を繊維分子内に効率よくグラフト反応させるには、過酸化水素、2価鉄塩、二酸化チオ尿素の組み合わせが最も好ましい。

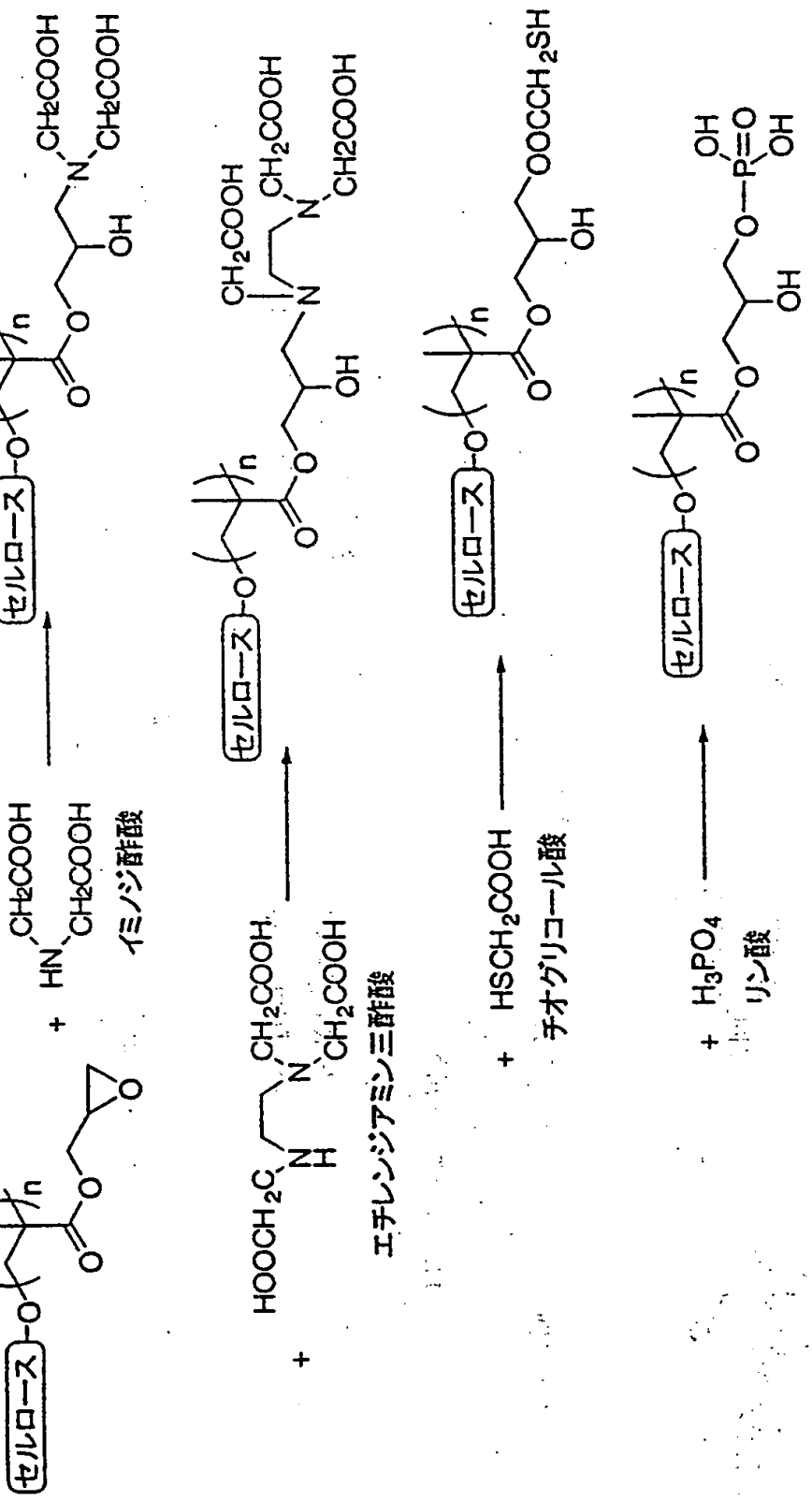
天然又は再生繊維分子へのグラフト反応効率を更に高めるための具体的手法としては、該繊維を予め2価鉄塩で処理した後、過酸化水素および二酸化チオ尿素を作用させる方法である。この方法を採用すれば、比較的緩和な条件でも短時間の処理で高いグラフト反応率を得ることができるので好ましい。

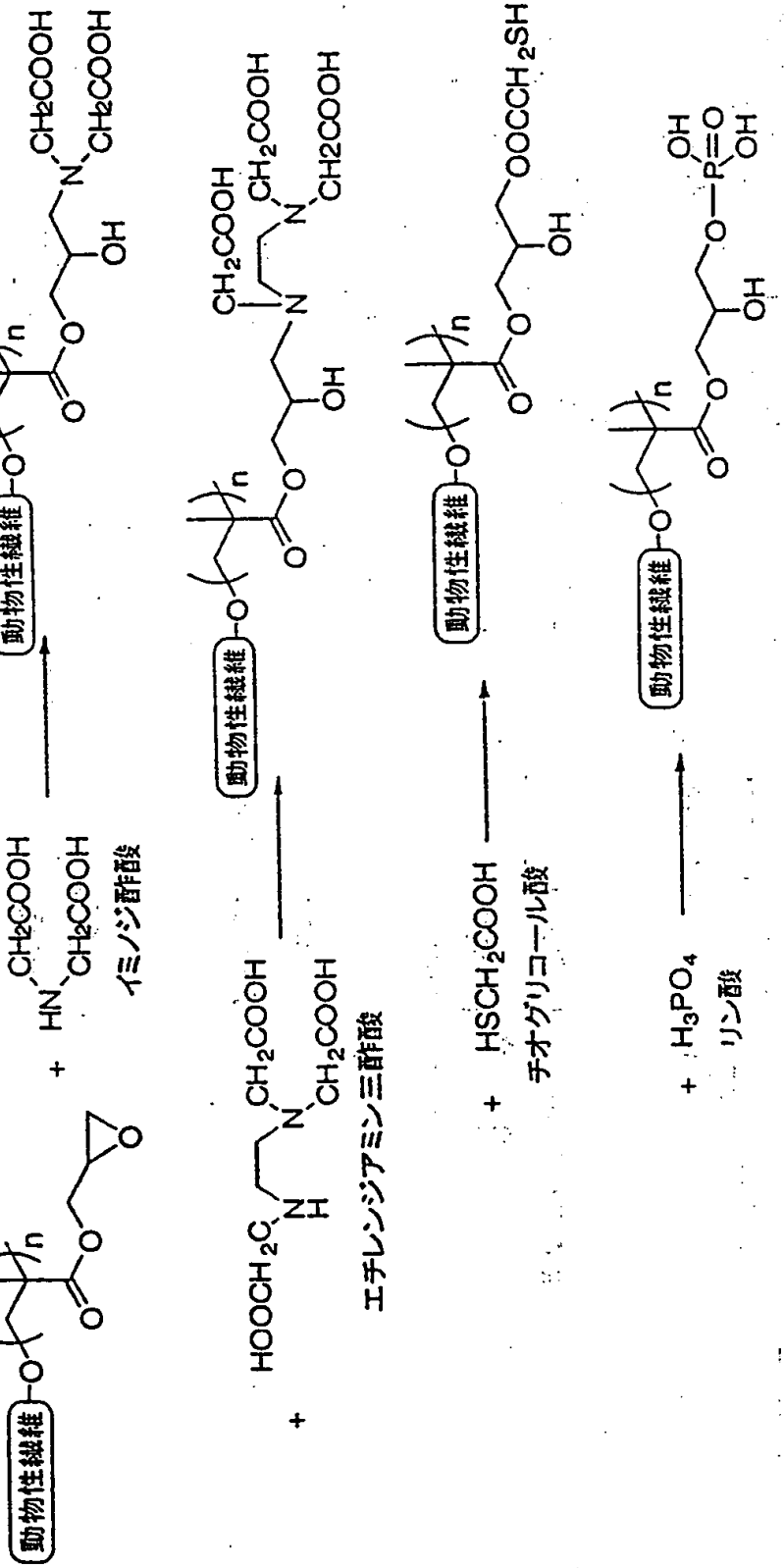
過酸化水素、2価鉄塩、二酸化チオ尿素の組み合わせによる天然繊維への前記架橋反応性化合物のグラフト反応を例示すると下記の通りである。

(ラジカルの発生)
(セルロースのラジカル化)
(グラフト重合の開始)
(グラフト重合の生長)
セルロース



また、架橋反応性化合物をグラフト反応させた繊維分子に、前記キレート形成性物質を付加する際の具体的な反応を例示すると下記の通りである。


セルロース
イミノ二酢酸
エチレンジアミン三酢酸
チオグリコール酸
リン酸


動物性繊維
イミノ二酢酸
エチレンジアミン三酢酸
チオグリコール酸
リン酸

前記架橋反応性化合物を用いて金属キレート形成性官能基を天然繊維分子内に導入する際の反応は特に制限されないが、好ましい方法を示すと下記の通りである。

即ち、天然又は再生繊維を予め2価鉄塩水溶液に室温で1～30分程度浸漬し、その後洗浄してから、過酸化水素水、二酸化チオ尿素および架橋反応性化合物（必要により乳化剤などの均一反応促進剤）を含む水溶液に浸漬し、40～100℃で10分～5時間程度反応させる方法である。

この方法によれば、架橋反応性化合物が繊維分子中の水酸基やアミノ基に効率よくグラフト反応し、前記金属キレート形成性化合物と容易に反応するグリシジル基を繊維分子内に効率よく導入することができる。

次いで、上記反応よりグリシジル基の導入された繊維と前記キレート形成性化合物を、水やN，N'－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応溶媒を用いて50～100℃で10分～数十時間反応させると、前記金属キレート形成性化合物中のアミノ基や酸基が前記グリシジル基と反応し、繊維分子中に金属キレート形成性官能基が導入される。

天然または再生繊維に対する前記金属キレート形成性化合物の導入量は、繊維分子中の反応性官能基の量を考慮し、その導入反応に用いる架橋反応性化合物の量、あるいは金属キレート形成性化合物の量や反応条件などによって任意に調整することができる。繊維に十分な金属イオン捕捉能を与えるには、下記式によって計算される置換率が10質量%程度以上、より好ましくは20質量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

置換率（質量％）＝［（置換基導入後の繊維質量－置換基導入前の繊維質量）／置換基導入前の繊維質量］×100
（ただし置換基とは、架橋反応性化合物と金属キレート形成性化合物に由来して導入された全置換基を意味する）

金属イオン捕捉能を高めるうえでは、上記置換率は高い程好ましく、従って置換率の上限は特に規定されないが、置換率が高くなり過ぎると置換基導入繊維の結晶性が高くなって繊維が脆弱になる傾向があり、また濾材やフィルター等として金属イオンの捕捉に使用する際の圧力損失が高くなる傾向が生じてくるので、金属イオン捕捉材としての実用性や経済性などを総合的に考慮すると、置換率は２００質量％程度以下、より好ましくは１００質量％程度以下に抑えることが望ましい。ただし、天然繊維の種類や形状、架橋反応性化合物やキレート形成性化合物の種類、あるいは用途等によっては、１５０～２００質量％といった高レベルの置換率とすることにより、金属イオン捕捉能を高めることも可能である。

上記の様にして得られる金属キレート形成性繊維は、前述の如く用いるベース繊維の性状に応じてモノフィラメント状、マルチフィラメント状、紡績糸状、不織布状、繊維織・編物状、粉末状、フィルター状など任意の性状のものとして得ることができるが、いずれにしても細径の繊維の分子表面に導入された前記金属キレート形成性官能基の実質的に全てが、金属イオン捕捉性能を有効に発揮するので、例えば顆粒状やフィルム状などの捕捉材に比べると非常に優れた金属イオン捕捉能を発揮する。

しかもこの繊維は、金属イオンの選択吸着性能が非常に優れているため、被処理流体のｐＨその他の条件を変えること

により、目的とする金属のみを選択的に捕捉することもできる。

従って、金属イオンを含む液や気体にこの繊維を接触させ、具体的には該繊維を任意の厚さで積層したり或はカラム内に充填して被処理液や被処理気体を通すと、被処理水や被処理油、被処理排ガス中に含まれる金属イオン成分を効率よく捕捉除去し、あるいは特定の金属イオンを選択的に捕捉することができる。

しかも、上記の様にして金属イオンを捕捉した繊維を、例えば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理すると、キレートを形成して捕捉された金属イオンは簡単に離脱するので、こうした特性を利用すれば再生液から金属成分を有益成分として回収することも可能となる。

更には本発明にかかる金属キレート形成性繊維の他の利用形態として、該キレート形成性繊維に特定の活性を有する金属を捕捉させ、該金属の特性を活用できる様にした金属キレート繊維としての利用があり、例えば下記の様な形態で利用することもできる。

①触媒活性を有する金属、例えば鉄などをキレート捕捉させ、レドックス試薬（ＮＯｘやＳＯｘなどの除去触媒など）として利用、

②銅、ニッケル、銀などの抗菌性金属をシート状やマット状の繊維基材に捕捉させ、抗菌もしくは殺菌性シートまたはマット（具体的には靴の中敷き、医療用寝具、トイレカバー・マット、手洗い用たおるなど）としての利用、或いはフィルター状に加工して空調機器などの浄化フィルターとしての利用、

③抗菌もしくは殺菌性金属をキレート捕捉した粉末状の繊維として例えば樹脂に練り込み、抗菌・殺菌性プラスチックを得るための素材としての利用、

④有害な窒素酸化物等を含む排ガス（地下駐車場や高速道路のトンネル排ガスなど）の清浄化フィルターとして、酸化触媒活性を示すチタンや鉄等の金属をキレート付着させ、窒素酸化物等を無害化するための金属キレート繊維触媒としての利用、

⑤銅、ニッケル等をキレート捕捉させ、有害な電磁波を吸収する電磁波シールド材としての利用、

⑥銅、コバルト、ニッケル、鉄などの有色金属イオンをキレート捕捉させ、遮光材や着色衣料、装飾品などとしての利用、

⑦カルシウム、マグネシウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛などの如き植物に必須の微量金属をキレート捕捉させ、肥料としての利用

など様々の分野で有効に活用できる。

実施例

次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例１

蒸留水８００ｍｌに、硫酸第一鉄アンモニウム・６水和物０．２ｇを溶解させた溶液に、綿布(未晒しの綿ニット)２０

ｇを２０℃で１５分間浸漬した後、遠心脱液する。一方、蒸留水８０ｍｌ、メタクリル酸グリシジル６ｇ、非イオン系界面活性剤（日本油脂社製商品名「ノニオンＯＴ－２２１」）０．３ｇ、３１％過酸化水素水０．７ｇ、二酸化チオ尿素０．２５ｇを乳化溶解させた溶液を調製し、この溶液に、遠心脱液した綿布を浸し、６０℃で２時間処理する。次いで、処理を終えた綿布を蒸留水で洗浄し、遠心脱液した後６０℃で１６時間乾燥することにより、メタクリル酸グリシジルがグラフトした綿布２４．８ｇを得る。

次に、蒸留水８００ｇにイミノジ酢酸２００ｇを加え、５０％水酸化ナトリウム水溶液を用いてｐＨ１０に調整し、この溶液に、上記グラフト綿布を浸漬して９０℃で２時間処理する。次いで十分に水洗してから脱液した後、５％硫酸１００ｍｌに２０℃で３０分間浸漬した後、十分に水洗してから遠心脱液し、５０℃で１６時間乾燥すると、金属キレート形成性繊維（キレート繊維Ａ）２８．４ｇ（置換率４２質量％）が得られる。

得られるキレート繊維Ａの１ｇを、５ｍｍｏｌ／リットルの硫酸銅水溶液１リットルに添加し、２０℃で２０時間攪拌した後、溶液中に残存する銅イオンを定量することによって銅捕捉能を調べたところ、キレート繊維Ａの１ｇ当たり１ｍｍｏｌの銅捕捉能を発揮していることが確認された。

一方比較のため、上記キレート繊維Ａに代えて、市販のビーズ状スチレン－イミノジ酢酸系キレート樹脂（三菱化学社製商品名「ダイヤイオンＣＲ１１」）を使用した以外は上記と同様にして銅捕捉能を調べたところ、該キレート樹脂１ｇ当たりの銅捕捉量は０．７ｍｍｏｌであることが確認された。

（ｐＨ吸着依存性試験）

上記キレート繊維Ａ０．０５ｇを、夫々約１ｍｍｏｌ／リットルの銅、亜鉛、ニッケルおよびコバルトを含み、ｐＨを０～１０に調整した希硫酸水溶液５０ｍｌに添加し、２０℃で２０時間撹拌した後、各金属イオンの吸着量を調べ、市販キレート樹脂の吸着量と比較した。

キレート繊維Ａを用いたときの吸着結果は第１図に示す通りであり、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトのいずれの金属イオンに対しても優れた捕捉効果を示し、且つ中性付近はもとより低ｐＨ域においても高い吸着活性を示すことがわかる。一方、市販キレート樹脂（三菱化学社製商品名「ダイヤイオンＣＲ１１」）の結果は第２図に示す通りであり、いずれの金属に対しても、ｐＨ２以下では吸着性能が非常に悪く、ｐＨ依存性が高いことがわかる。

（銅イオン吸着速度試験）

前記キレート繊維Ａと市販のビーズ状キレート樹脂（三菱化学社製商品名「ダイヤイオンＣＲ１１」）の銅イオン吸着速度を比較するため、キレート繊維Ａまたは市販ビーズ状キレート樹脂の各１ｇを、銅イオン濃度１００ｐｐｍの硫酸銅水溶液１リットルに添加し、該溶液中の銅イオン濃度の経時変化を調べた。

結果は第３図に示す通りであり、市販のビーズ状キレート樹脂を用いた場合は、銅イオンの捕捉量が飽和するのに約４時間もかかるのに対し、本発明のキレート繊維Ａを使用すると、銅イオンの捕捉量は約１時間でほぼ飽和しており、約４倍の吸着捕捉速度を有していることがわかる。

（破過曲線測定試験）

キレート繊維Ａまたは市販のビーズ状キレート樹脂（三菱化学社製商品名「ダイヤイオンＣＲ１１」）の各１ｇを直径５ｍｍのガラスカラム内に充填し、銅イオン濃度１０ｐｐｍの硫酸銅水溶液をＳＶ＝１００ｈｒ$^{-1}$の流速で流し、留出液の銅イオン濃度を測定することによって破過曲線を求めた。

結果は第４図に示す通りであり、市販のキレート樹脂を用いた場合は、銅イオンが十分に捕捉されないうちに流出してしまうのに対し、本発明のキレート繊維Ａを使用すると、キレート繊維の金属捕捉能が飽和するまではほぼ完全な金属捕捉能を発揮している。これらの結果からも本発明のキレート繊維が卓越した金属イオン捕捉能を有していることを確認できる。

実施例２

前記実施例１において、綿布(未晒しの綿ニット)に代えて粉末セルロース（日本製紙社製商品名「ＫＣフロックＷ－１００」）２０ｇを使用した以外は実施例１と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維Ｂ）３０．０ｇ（置換率５０質量％）を得た。得られたキレート繊維Ｂを用いて同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Ｂの１ｇ当たり１．２ｍｍｏｌの銅捕捉能を発揮することが確認された。

実施例３

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「ＴＣＷ－１－ＣＳＳ」：公称孔径１μｍ）を、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「１ＰＰ－１－ＦＳ－０００」）に装着し、これに、硫酸第一鉄アンモニウム２．５ｇを蒸留水１０リットルに溶解した

溶液を、循環ポンプを用いて１５リットル／分の流速で２０℃×１５分間循環させた後排液し、蒸留水５リットルを同様に循環させて洗浄した。

次にメタクリル酸グリシジル６０ｇ、非イオン界面活性剤（日本油脂社製、商品名「ノニオンＯＴ－２２１」）３．０ｇ、３１％過酸化水素水６．５ｇ、二酸化チオ尿素２．５ｇを、蒸留水８リットルに溶解した溶液を、同様に６０℃×２時間循環させ、綿紡績糸分子中にメタクリル酸グリシジルをグラフトさせ、次いで反応液を排出した後、蒸留水３リットルを循環させて洗浄した。

次いで、蒸留水４リットルにイミノジ酢酸１ｋｇを添加し、５０％水酸化ナトリウム水溶液を用いて、ｐＨ１０に調整した溶液を、グリシジルメタクリレートをグラフトさせた前記フィルターに８０℃で２時間循環した後、排液・洗浄を繰り返し、次に５％硫酸５リットルを循環させた後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して金属キレート形成性フィルター（キレート繊維Ｃ）を得た。

この金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硫酸銅を蒸留水に溶解して銅イオン濃度を１０ｐｐｍに調整した溶液１０リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径１０μｍの二酸化珪素微粉末３．０５ｇを分散させた試験液を１５リットル／分の流速、２５℃で１時間循環させた。

その後、試験液の銅イオン濃度を定量したところ、１ｐｐｍ以下に低減していることが確認された。また該試験液１リットルを孔径０．１μｍのメンブランフィルターに通し、残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求

めたところ、９７．５％であり、金属イオンと不溶性夾雑物とを同時に除去可能な性能を有するフィルターであることを確認した。

実施例４

実施例１において、イミノジ酢酸水溶液に代えて３０％エチレンジアミン三酢酸・３ナトリウム塩水溶液８００ｇを使用した以外は実施例１と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維Ｄ）２７．３ｇ（置換率３６．５質量％）を得た。このキレート繊維Ｄを用いて実施例１と同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Ｄの１ｇ当たり１．０ｍｍｏｌの銅捕捉能を発揮することが確認された。

実施例５

実施例１と同様にして得られたメタクリル酸グリシジルがグラフトした綿布２５ｇを、チオグリコール酸１リットルに浸漬し、８０℃で２時間加熱処理した後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで洗浄を繰り返した後、４０℃で２０時間乾燥することにより、金属キレート形成性繊維（キレート繊維Ｅ）２７．４ｇ（置換率３７質量％）を得た。このキレート繊維Ｅを用いて実施例１と同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Ｅの１ｇ当たり１．１ｍｍｏｌの銅捕捉能を発揮することが確認された。

実施例６

実施例１において、綿布（未晒しの綿ニット）に代えてレーヨン布（レーヨンタフタ）２０ｇを使用した以外は実施例１と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維Ｆ）３０．９ｇ（置換率５４．５質量％）を得た。このキレート繊維Ｆを用いて同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊

維Fの1g当たり1．3mmolの銅捕捉能を発揮していることが確認された。

産業上の利用可能性

本発明の金属キレート形成性繊維は以上の様に構成されており、金属イオンに対して高い捕捉容量を有しているばかりでなく、捕捉速度も格段に優れており、従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂に比べて用排水や油、気体（各種排ガス等を含む）の中の金属イオンを極めて効率良く捕捉・除去することができ、それらの清浄化を極めて効率的に行うことができる。

しかも、金属イオンを捕捉した本発明の金属キレート形成性繊維は、鉱酸や有機酸などの酸水溶液で処理によって簡単に金属イオンを離脱するので、その再生が簡単で繰り返し使用できるばかりでなく、金属成分の濃縮採取にも利用することができる。

また繊維基材として粉末状の繊維を使用すれば、金属イオン除去性能と濾過助剤としての性能を兼備させることができ、更にフィルター状の繊維素材を使用することにより、金属イオン捕捉性能と不溶性夾雑物除去性能を兼ね備えた清浄化作用を持たせることができる。

また不要となった場合の廃棄処分の際にも、基材が天然繊維又は再生繊維であるため、生分解が期待でき、また焼却しても有害ガスが発生し難い。

更に本発明の製法を採用すれば、電離性放射線の如き特別の装置や処理を必要とせず、水や汎用の溶媒中での加温処理

といった簡単な方法で、安全且つ簡単に高性能の金属イオン捕捉性繊維を得ることができる。

更に、キレート捕捉させる金属イオンを積極的に選択すれば、金属キレート繊維として当該金属自体の特性、例えば触媒作用や抗菌・殺菌作用などを付与することができ、フィルター状の排ガス処理触媒、抗菌・殺菌性のシート材や空調設備のフィルター材等として幅広く有効に活用できる。

請求の範囲

1．天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、アミノカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合していることを特徴とする金属キレート形成性繊維。

2．前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の金属キレート形成性繊維。

3．前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項または第2項に記載の金属キレート形成性繊維。

4．前記キレート形成性化合物がイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である請求の範囲第3項に記載の金属キレート形成性繊維。

5．前記天然繊維又は再生繊維が植物性繊維である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

6．植物性繊維がセルロース系繊維である請求の範囲第5項に記載の金属キレート形成性繊維。

7．前記天然繊維が動物性繊維である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

8．前記繊維が粉末状である請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

9．前記繊維がフィルター素材である請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

10．天然繊維又は再生繊維の繊維分子に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を、レドックス触媒を用いてグラフト反応させた後、これに、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物を結合させることを特徴とする金属キレート形成性繊維の製法。

11．前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第10項に記載の製法。

12．前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコ

ール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも１種である請求の範囲第１０項または１１項に記載の製法。

１３．レドックス触媒が、２価鉄塩と過酸化水素及び二酸化チオ尿素を組み合わせたものである請求の範囲第１０～１２項のいずれかに記載の製法。

１４．天然繊維または再生繊維を２価鉄塩で予め処理した後、過酸化水素及び二酸化チオ尿素を作用させることによってグラフト反応を行なう請求の範囲第１３項に記載の製法。

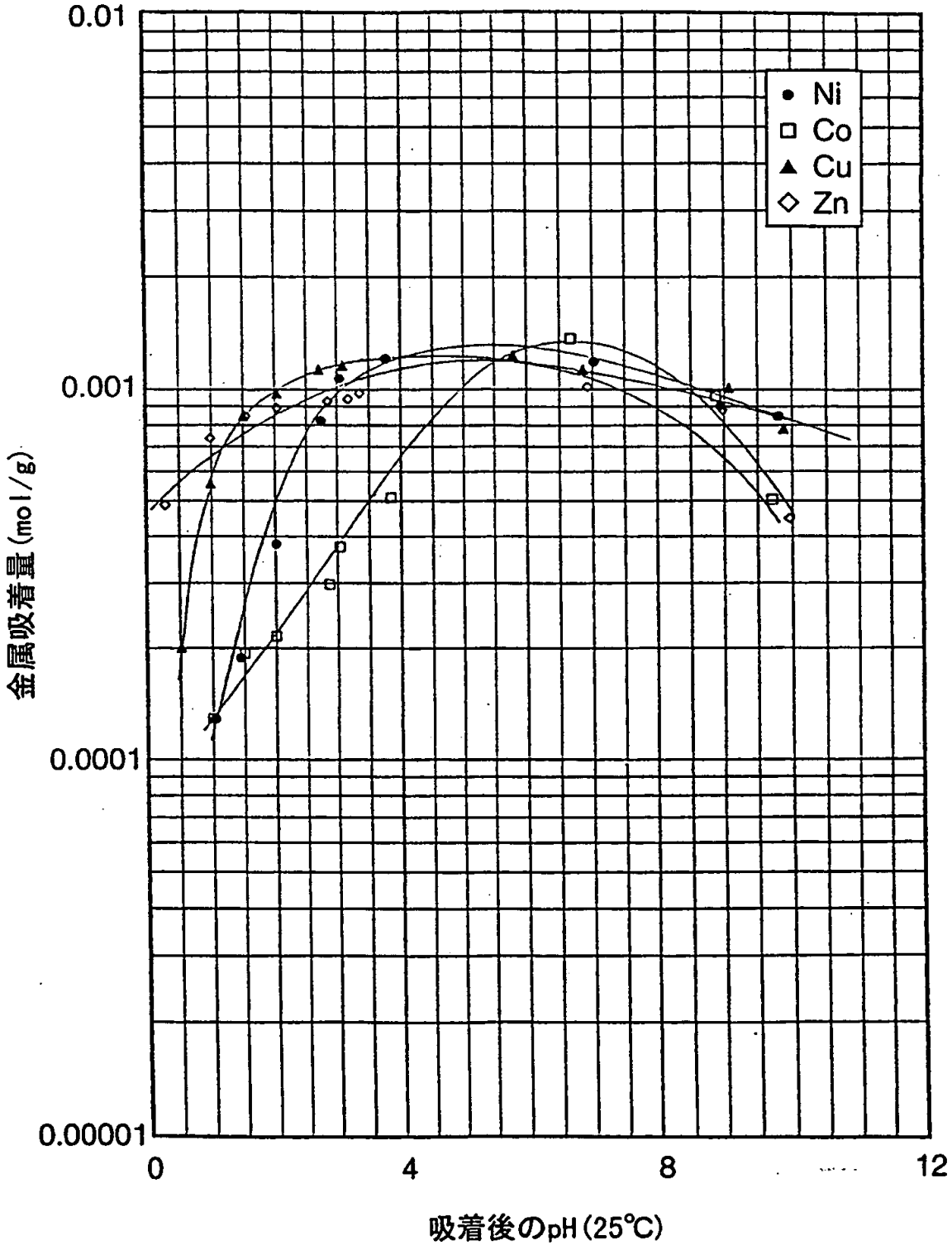
１５．前記請求の範囲第１～９項のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む水性液と接触させ、該水性液中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

１６．前記請求の範囲第１～９項のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む油性液と接触させ、該油性液中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

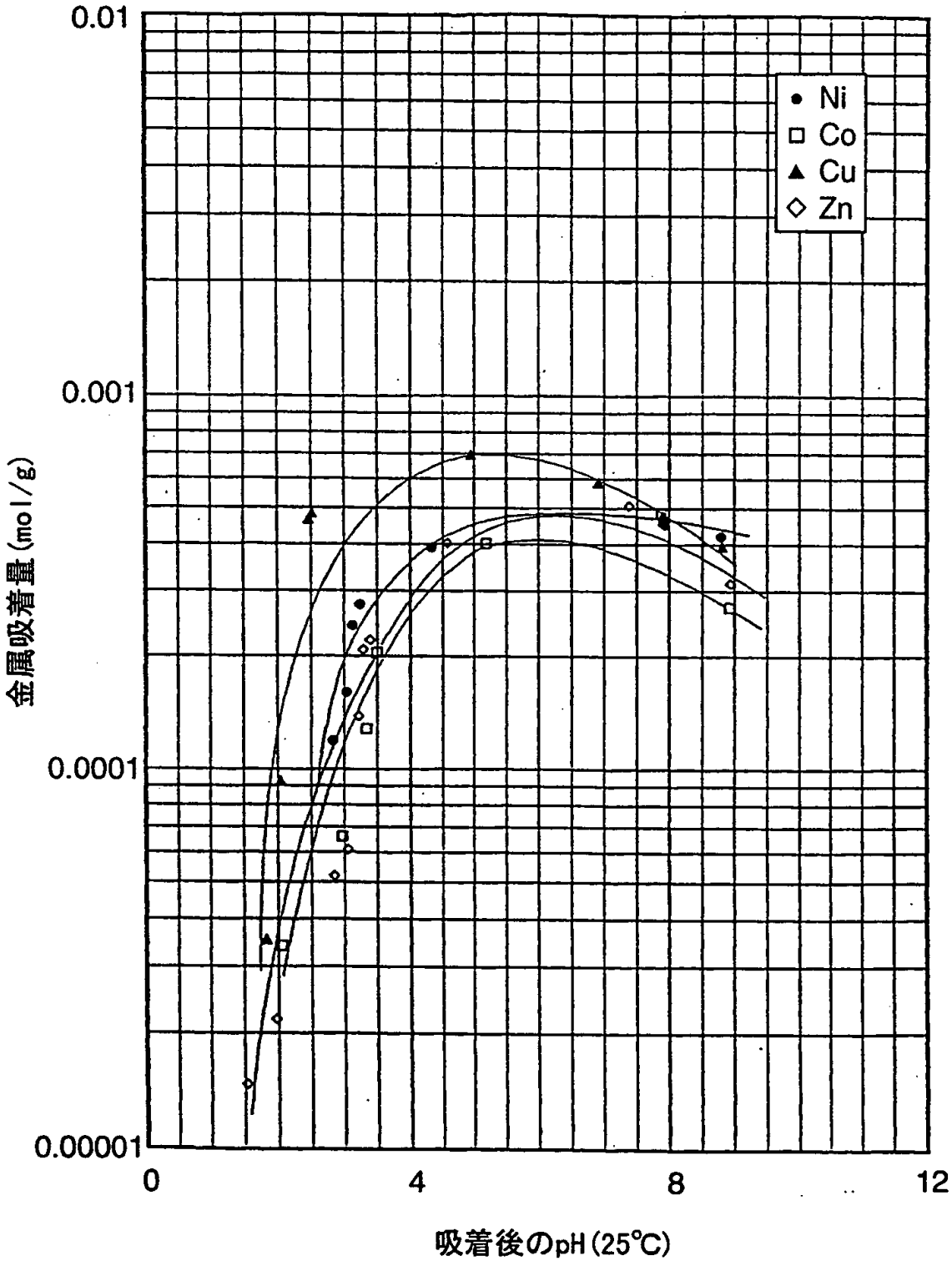
１７．前記請求の範囲第１～９項のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む気体と接触させ、該気体中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

１８．前記請求の範囲第１～９項のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維が、金属とキレート結合したものであることを特徴とする金属キレート繊維。

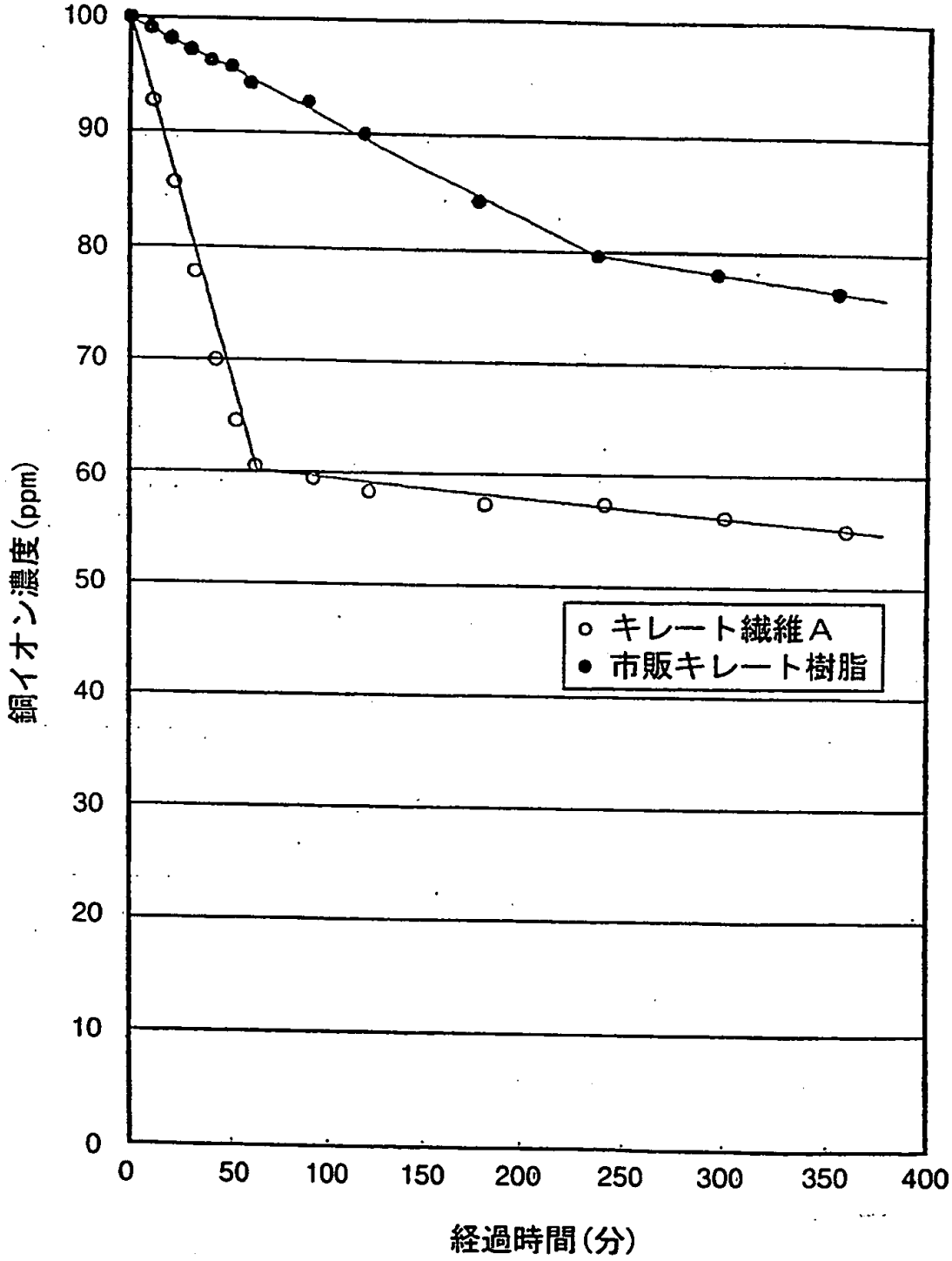
第 1 図



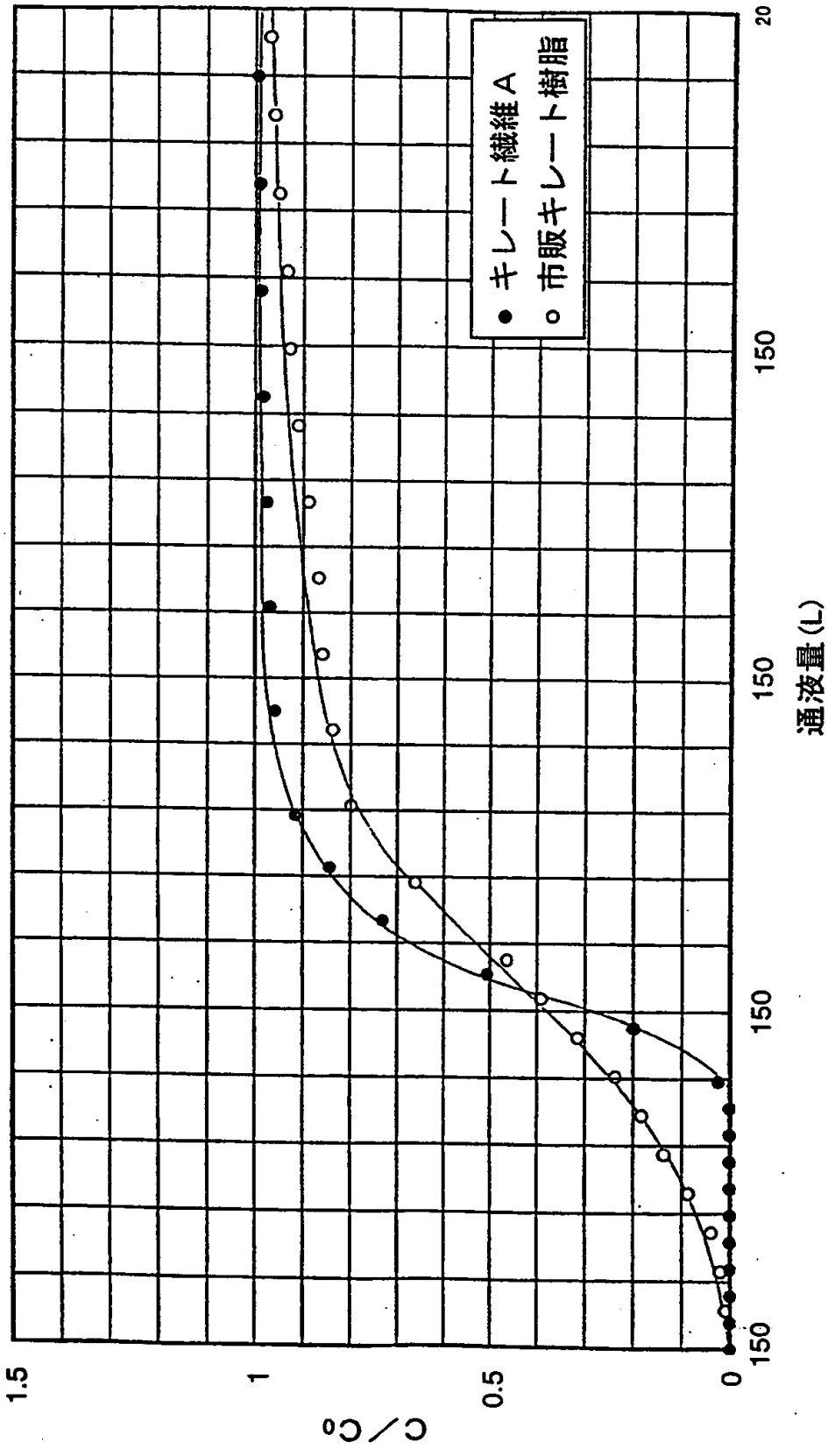
第 2 図



第 3 図


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
銅イオン濃度(ppm)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
経過時間(分)
キレート繊維A
市販キレート樹脂

第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/01043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] D06M14/04, B01J20/26, B01J45/00 // C02F1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] D06M14/02-06, B01J20/26, B01J45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 2772010, B2 (Japan Atomic Energy Research Institute), 17 April, 1998 (17.04.98), Full text (Family: none)	1-18
Y	WO, 9816680, A1 (CHELEST CORP et al.), 14 July, 1998 (14.07.98), Full text & EP, 962582, A1	1-18
A	JP, 55-112386, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 August, 1980 (29.08.80), Full text (Family: none)	1-18
A	US, 5641482, A (Etsuko SUGO), 13 October, 1992 (13.10.92), Full text & GB, 2254332, B & JP, 4-287625, A	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 May, 2000 (16.05.00)	30.05.00
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP00／01043

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ D06M14／04, B01J20／26, B01J45／00 // C02F1／28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ D06M14／02－06, B01J20／26, B01J45／00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI／L

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, 2772010, B2 (日本原子力研究所) 17. 4月. 1998 (17. 04. 98) 全文（ファミリーなし）	1－18
Y	WO, 9816680, A1 (CHELEST CORP 他1名) 14. 7月. 1998 (14. 07. 98) 全文 & EP, 962582, A1	1－18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16. 05. 00	国際調査報告の発送日 30.05.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中島 庸子　印　4S　9829 電話番号 03－3581－1101 内線 3473

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP00／01043

C（続き）. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP，55－112386，A（大日本印刷株式会社） 29．8月．1980（29．08．80） 全文 （ファミリーなし）	1－18
A	US，5641482，A（須郷悦子） 13．10月．1992（13．10．92） 全文 & GB，2254332，B & JP，4－287625，A	1－18